

龙血树果实的甾体皂甙成分

杨崇仁

(中国科学院昆明植物研究所)

王喆

(兰州大学化学系)

摘要 从龙血树 (*Dracaena cambodiana* Pierre et Gagn.) 的新鲜果实中分离到四个甾体皂甙, 分别鉴定为薯蓣皂甙 (dioscin)、22-甲基原薯蓣皂甙 (22-methy proto-dioscin), 纤细薯蓣皂甙 (gracillin) 和22-甲基原纤细薯蓣皂甙 (22-methy proto-gracillin), 龙血树中富含薯蓣皂甙元 (diosgenin) 的配糖体表明龙血树科作为天门冬目的一个成员, 在亲缘关系上与龙舌兰科和天门冬科最为接近, 与玉簪科、菝葜科以及薯蓣目亦有密切的联系。

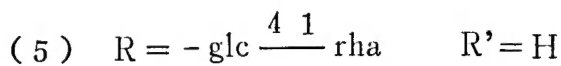
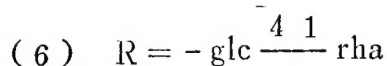
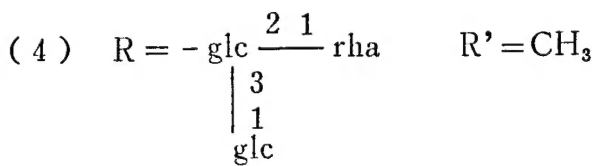
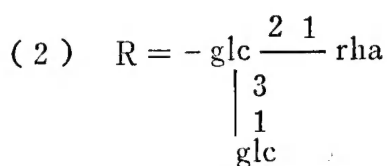
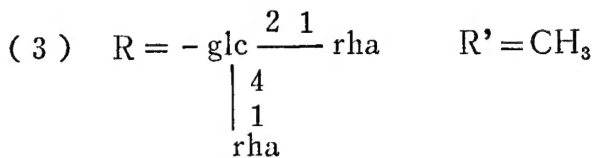
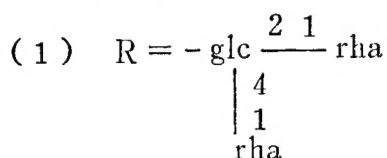
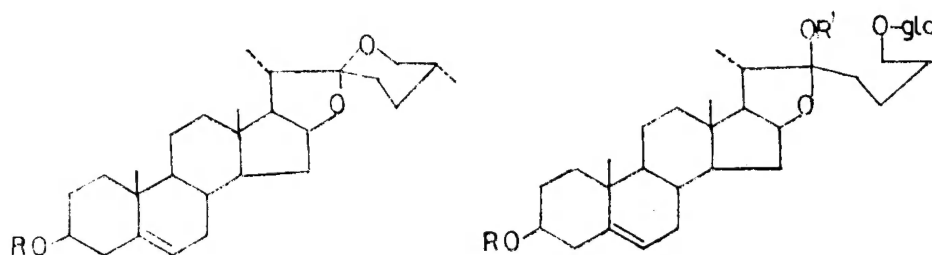
关键词 龙血树果实; 甾体皂甙

龙血树 (*Dracaena cambodiana* Pierre et Gagn.) 为生长在云南西双版纳地区热带石灰岩山地的龙血树科植物, 当地傣族称“埋嘎筛”, 意为“老鸦树”, 近年发现其树脂可作为进口南药血竭的代用品, 有治疗跌打损伤, 尿路感染及肠胃疾患等作用^[2]。本文报告龙血树果实的皂甙成分。

龙血树新鲜果实的甲醇提取物经硅胶柱层析分离, 得到四个甾体皂甙, 经鉴定, 分别为薯蓣皂甙 (dioscin) (1)、纤细薯蓣皂甙 (gracillin) (2)、22-甲基原薯蓣皂甙 (22-methy proto-dioscin) (3) 和22-甲基原纤细薯蓣皂甙 (22-methy proto-gracillin) (4)。(3) 和 (4) 的C-22位羟基均以甲基化的形式存在, 可能系由甲醇提取物分离所致。

最近报道从产于东非肯尼亚的同属植物 *D. afromontana* 茎中分离到甾体皂甙 afromontoside (5), 是为多叶重楼甙C (parphyllin C) (6) 的原皂甙 (proto-saponin) [6]。上述各皂甙以酸水解后均得到薯蓣皂甙元 (diosgenin) (7)。

关于龙血树类植物的分类地位, 早先曾将它们列入龙舌兰科 (Agavaceae) 中, 后分出独立为龙血树科 (Dracaenaceae), 在 Dahlgren, M. T. 的单子叶植物分类系统中将龙血树科归在百合超目 (Superorder Liliflorae) 的天门冬目 (Order Asparagales) 中, 并认为与龙舌兰科和天门冬科 (Asparagaceae) [广义百合科 (Liliaceae) 的一部分] 最为接近^[3]。从龙血树科植物富含薯蓣皂甙元的配糖体这一事实, 显然支持 Dahlgren, M. T. 的这一观点, 同时提示了龙血树科与同目的玉簪科 (Funkiaceae)、菝葜科 (Smilacaceae) 以及薯蓣目 (Order Dioscoreales) 亦有密切的联系。



实 验 部 分

龙血树 (*Dracaena cambodiana* Pierre et Gagn.) 新鲜的成熟果实1380 g (1983年7月采自西双版纳中国科学院云南热带植物研究所) 以甲醇浸提三次, 浸提液于50°C以下减压回收甲醇后加水混悬, 以乙醚脱脂, 继用正丁醇萃取, 于50°C以下减压回收溶剂, 得正丁醇提取物22.3 g。

正丁醇提取物22.3 g 以硅胶1 kg (上海市五四农场化学试剂厂层析用硅胶, 200—300目) 柱层析分离, 氯仿-甲醇-水系统洗脱, 于40:10:1洗脱部分得到Fr. A和Fr. B, 于25:10:1洗脱部份得到Fr. C和Fr. D。Fr. A以甲醇结晶得化合物1 575mg, Fr. B以甲醇结晶得化合物2 180mg, Fr. C以甲醇重结晶得化合物3 1593mg, Fr. D以甲醇结晶得化合物4 775mg。

化合物1以甲醇重结晶为白色针状结晶, mp 277—286°C (dec.), $\text{C}_{45} \text{H}_{72} \text{O}_{18}$ (元素分析, 计算值: C 62.19, H 8.35; 实验值: C 62.17, H 8.60); IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3400、1640、1030、910 < 890、830、800; FAB-MS, m/z 868 (M^+), 724 ($\text{M}^+ - \text{rha} + \text{H}$), 415 ($\text{M}^+ - 2\text{rha} - \text{glc}$), 397 (415 - H_2O); ^{13}C NMR (见表1); 混合mp及硅胶G TLC ($\text{CHCl}_3:\text{MeOH}:\text{H}_2\text{O}$, 65:35:10, 下层), HPTLC (RP-8, 80% MeOH) Rf值均与已知对照品一致; 常法以酸水解, 得薯蓣皂甙元(7), 糖的部分检出葡萄糖和鼠李糖, 从而证明1为薯蓣皂甙(1) [4]。

化合物2以MeOH重结晶为白色针状结晶, mp 287—289°C (dec.), $\text{C}_{45} \text{H}_{72} \text{O}_{17}$, FAB-MS, m/z 884 (M^+), 740 ($\text{M}^+ - \text{rha} + \text{H}$), 560 ($\text{M}^+ - \text{rha} - \text{glc} - \text{H}_2\text{O}$), 397 ($\text{M}^+ - \text{rha} - 2\text{glc}$); IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3350、1620、1020、900 < 880、815、795; 常法以酸水解, 得薯蓣皂甙元(7), 糖的部分检出葡萄糖和鼠李糖。 ^{13}C NMR化学位移与纤细薯蓣

皂甙 (2) 相符 (表 1) [1, 4]。

化合物 3 以 MeOH 重结晶为白色针状结晶, mp 178—181°C (dec.), $C_{52}H_{88}O_{22} \cdot H_2O$ (元素分析, 计算值: C 57.82, H 8.21; 实验值: C 57.87, H 8.12); FAB-MS, m/z 1062 (M^+)、1031 ($M^+ - CH_3O$)、901 ($M^+ - glc$)、871 (901- $CH_3O + H$)、852 (870- H_2O)、724 (870-rha-H)、560、397; 与 Ehrlich 试剂呈正反应, IR 无螺甾烷特征吸收峰; 以酸水解得薯蓣皂甙元 (7), 糖的部分检出葡萄糖和鼠李糖, ^{13}C NMR 化学位移与原薯蓣皂甙的 C-22 位甲基化衍生物 (3) 相符 (表 1) [5]。

化合物 4 以 MeOH 重结晶为白色针状结晶, mp 234—236°C (dec.), $C_{52}H_{88}O_{23} \cdot H_2O$ (元素分析, 计算值: C 56.92, H 8.08; 实验值: C 56.75, H 8.09); FAB-MS, m/z 1081 ($M^+ + H$)、724、560、415、397; 与 Ehrlich 试剂呈正反应; IR 示无螺甾烷特征吸收峰, 以酸水解得薯蓣皂甙元 (7), 糖的部分检出葡萄糖和鼠李糖, ^{13}C NMR 化学位移与原纤细薯蓣皂甙的 C-22 位甲基化衍生物 (4) 相符 (表 1) [5]。

表 1. 皂甙 1、2、3 和 4 的 ^{13}C NMR 化学位移
Table 1. ^{13}C NMR chemical shifts of 1, 2, 3 and 4 (in C_5D_5N , δ values.)

aglycone moieties					sugar moieties				
carbon No.	1	2	3	4	carbon No.	1	2	3	4
1	37.4	37.4	37.5	37.5	3—glc	1	99.9	99.9	100.2
2	31.7	31.6	31.6	31.6		2	77.9	77.0	77.9
3	78.9	78.4	78.3	78.4		3	76.4	89.2	76.8
4	38.7	38.7	39.4	39.4		4	77.9	69.5	77.9
5	140.7	140.7	140.7	140.7		5	77.5	77.7	77.9
6	121.6	121.8	121.6	121.8		6	61.5	62.3	61.5
7	32.2	32.2	32.2	32.1	rha	1	102.5	102.0	102.8
8	31.7	31.6	31.6	31.6		2	72.1	72.2	72.4
9	50.3	50.3	50.4	50.3		3	72.3	72.5	72.5
10	37.0	37.1	37.0	37.0		4	73.7	73.9	74.0
11	21.0	21.1	21.0	21.0		5	69.0	69.5	69.4
12	39.8	39.9	39.9	40.0		6	18.2	18.5	18.4
13	40.3	40.4	40.4	40.5	rha	1	101.6		102.0
14	56.6	56.6	56.6	56.6		2	72.1		72.4
15	32.2	32.2	32.2	32.2		3	72.4		72.5
16	80.9	81.1	81.4	81.2		4	73.4		74.0
17	62.5	62.8	64.1	64.1		5	70.1		70.3
18	16.2	16.3	17.1	17.0		6	18.2		18.5
19	19.2	19.3	19.3	19.3	glc	1		104.4	104.4
20	41.8	41.9	40.7	40.7		2		74.8	75.0
21	14.8	15.0	16.2	16.2		3		78.4	78.4
22	109.1	109.2	112.6	112.6		4		71.4	71.6
23	29.9	30.0	30.8	30.8		5		77.7	78.2
24	29.0	29.2	28.8	28.1		6		62.3	62.3
25	30.4	30.5	34.1	34.1	26—glc	1		104.8	104.8
26	66.7	66.7	75.0	75.0		2		75.0	75.0
27	17.1	17.3	17.4	17.4		3		78.3	78.4
OCH ₃			47.3	47.3		4		71.6	71.6
						5		78.3	78.2
						6		62.8	62.7

致谢: 承中国科学院云南热带植物研究所钟纪育先生惠赠龙血树果实样品, 本所植化室仪器组及兰州大学分析测试中心协助进行物理仪器测定。

参 考 文 献

- [1] 陈昌祥、周俊, 1984: 云南植物研究, 6(1):111—117.
- [2] 蔡希陶、许再富, 1979: 云南植物研究, 1(2):1—10.
- [3] Dahgren R. M., H. T. Clifford, 1982: The Monocotyledons, a Comparative study, Academic Press INC. (London) LTD.
- [4] Kawasaki T., T. Yamauchi, 1962: *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), 10(7):704—709.
- [5] Kawasaki T., T. Komori, K. Miyahara, T. Nohara, I. Hosokawa, K. Mihashi, 1974: *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), 22:2164—2169.
- [6] Reddy K. S., M. S. Shekhani, D. E. Berry, D. G. Lynn, S. M. Hecht, 1984: *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 1(5):987—993.

STEROIDAL SAPONINS FROM FRISH FRUITS OF DRACAENA CAMBODIANA

Yang Chongren

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica)

Wang Zhe

(Chemistry Department of Lanchou University)

Abstract From frish fruits of *Dracaena cambodiana* Pierre et Gagn. four steroidal saponins, dioscin (1), gracillin (2), 22-methy proto-dioscin (3) and 22-methy proto-gracillin (4) were isolated and identified. From phyto-systimatic point of veiww, the fact that occurence of glycosides of diosenin (7) in Dracaenaceae, will be a support for that Dracaenaceae belong to Order Asparagales of superorder Lilliflorae, and most related to Agavaceae and Asparagaceae, and also related to Funkiaceae, Smilacaceae and Order Dioscoreaceae.

Key words *Dracaena cambodiana*; Steroidal saponin